

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-97066

(43)公開日 平成10年(1998)4月14日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
G 0 3 F 7/023	5 0 1	G 0 3 F 7/023 5 0 1
	5 1 1	5 1 1
7/004	5 0 1	7/004 5 0 1
7/26	5 1 3	7/26 5 1 3
7/38	5 0 1	7/38 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-269217

(22)出願日 平成8年(1996)9月19日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 上田 貴史

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 加藤 英人

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74)代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

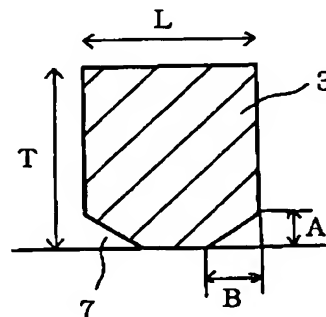
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リフトオフ法用ポジ型レジスト組成物及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 単層ポジ型一段階プロセスで、レジスト層に所定の形状のマイクログループを有し、かつ、高解像度でパターン寸法制御性・耐熱性・残膜性に優れたリフトオフ工程用レジストパターンを形成することができるリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物及びパターン形成方法を得る。

【解決手段】 (1) ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~20,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を2.5~27モル%の割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換したノボラック樹脂、(2) フェノール性水酸基を有し、ベンゼン環の数が2~20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5~2.5である低核体を配合する。

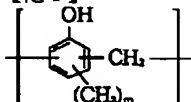


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 下記一般式(1)で示される1又は2以上の繰り返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~20,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を2.5~27モル%の割合で1,2-ナフトキノンジアゾスルホニル基で置換した1,2-ナフトキノンジアゾスルホニル基導入ノボラック樹脂、

【化1】

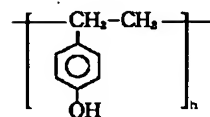
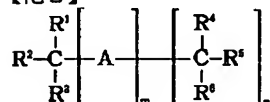


(但し、式中mは0~3の整数である。)

(2) フェノール性水酸基を有し、ベンゼン環の数が2~20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5~2.5である下記一般式

(2) 又は(3)で示される低核体

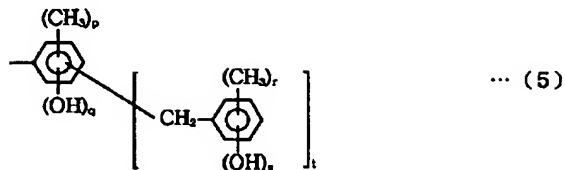
【化2】



【但し、mは0~2の整数、nは0~2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。R¹~R⁶はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(4)で示される基又は下記式(5)で示される基である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(6)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(7)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方がメチン基又は下記式(7)で示される基である。また、hは重量平均分子量200~2,500を満たす数を示す。

【化3】

2



(p, q, r, s, tはそれぞれ0~3の整数である。)を配合したことを特徴とするリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物。

【請求項2】 基板上にレジストパターンを形成した後、レジストパターンを含む基板表面にメタル層を形成し、次いでレジストパターンを剥離して、上記基板上に所定のメタルパターンを形成することからなるリフトオフ法によるパターン形成方法において、上記レジストパターンにアンダーカットを形成することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 図1又は図2に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層のライン幅をL μ m、厚さをT μ mとし、アンダーカットの切れ込み高さをA μ m、切れ込み深さをB μ mとした場合、レジスト層の厚さTを20 μ m以下、上記アンダーカットの切れ込みの程度を下記数式〔I〕及び〔I1〕の範囲に形成するようにした請求項2記載のパターン形成方法。

【数1】

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5} \quad \dots [I]$$

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{B} \leq 4 \quad \dots [I1]$$

【請求項4】 レジストパターンを請求項1記載のポジ型レジスト組成物にて形成した請求項2又は3記載のパターン形成方法。

【請求項5】 基板上に請求項1記載のポジ型レジスト組成物のレジスト層を形成し、露光前又は現像前に90~130℃の温度範囲でベークを行った後、露光、現像して、レジスト層にアンダーカットを形成した請求項4記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、通常では、二層レ

ジストやイメージリバーサルレジストなどの複雑な工程を必要とするリフトオフ法において、単層ポジ型の一段階レジストプロセスでリフトオフ工程用に適した加工精度及び信頼性の高いレジストパターンを形成することができ、かつメタルスパッタリング時等に発生する高熱にも耐え得る高い耐熱性を有し、しかも簡単な工程で製造可能であり、このため難エッチング性メタル電極等の配線パターンを形成する際に好適に用いることができるリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物及びリフトオフ法によるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、半導体上にアルミニウム電極等の配線パターンを形成する際には、ドライエッチングやウェットエッチング等のプロセスが用いられていた。具体的なプロセスは、図3に示す通りであり、メタル層スパッタリング、レジストパターンニングを行い、基板1上に形成されたメタル層2の上にレジストパターン3を形成させた後、レジストパターン3未形成部分のメタル層2をエッチング処理し、次いで剥離液で処理してレジストパターン3を剥離し、配線パターンを形成するものである。

【0003】しかし、上記プロセスは、加工精度の点やメタル層として難エッチング性の金、タンタル等を使用する場合のエッチング操作に問題があり、このため近年では、図4に示すリフトオフ法が使われることが多い。このリフトオフ法は、まずレジストパターンニングにより基板1上にレジストパターン3を形成させた後、メタル層スパッタリング基板1上及びレジストパターン3上にメタル層2を形成させ、これを剥離液で処理してレジスト剥離するもので、エッチング操作無しで配線パターンを形成することができる。このようにリフトオフ法は、精度良く形成されたレジストパターンを鋳型にしてメタルパターンを形成するため精度の良い加工ができると共に、難エッチング性のメタルでも基板及びレジスト層上に堆積することができれば、エッチングの必要がないために容易に加工できるという利点を有する。このリフトオフ法で特に重要な役割を果たしているのがレジスト剥離工程で、この工程でレジスト残のないように効率良くレジストを剥離することができれば、リフトオフ法を用いることにより加工精度の向上及び信頼性の向上が期待できる。

【0004】しかしながら、一般的なポジ型レジスト組成物を用いて上記リフトオフ法によりパターンを形成しようとする、レジスト剥離工程がうまく進行しなかったり、またレジスト残が発生したりするため、リフトオフ法の信頼性等に問題があるのが現状であった。

【0005】このため、このリフトオフ法には、従来から二層レジストプロセスやイメージリバーサルレジストプロセス等の複雑で繁雑な操作を必要とする工程が専ら用いられてきた。

【0006】また、この他、簡便な単層ポジ型レジストプロセスでリフトオフ法に適したパターン形状が得られるレジスト材料としては、特開平8-69111号公報に提案がある。これは、通常の単層ポジ型レジストプロセス一段階で、リフトオフ法に適したパターン形状を得ることができる画期的なレジスト材料であるが、構成成分がノボラック樹脂、感光剤及び溶解促進剤と3成分を主成分として調製されている。そのため、今後リフトオフ法用プロセスにおいてもますます要求されてくると考えられる高解像度、高い寸法制御性、高耐熱性、高残膜性を実現するためには、通常のノボラック系ポジ型レジスト材料のようにノボラック樹脂及び感光剤の両方の面から様々な工夫を行う必要がでてくる。

【0007】ノボラックの面から一例を挙げれば、合成するノボラック樹脂の平均分子量を小さくすると、レジスト層としての解像度は向上する反面、耐熱性、残膜性に劣ったものとなる。そのため、合成したノボラック樹脂を再沈殿等の処理によって、低分子量ノボラックを除去するなどの手法を用いるなどの工夫が必要となってくる。また、感光剤の面から一例を挙げれば、露光機の光源がg線からi線に変化していく場合には、従来用いられてきたベンゾフェノン系感光剤ではレジスト層中を光が透過しづらくなるため、i線での吸収のより少ない非ベンゾフェノン系の感光剤を用いる等の工夫が必要となってくる。

【0008】しかしながら、これらの手法を組み合わせ、より高解像度で寸法制御性、耐熱性、残膜性に優れたリフトオフ法用レジスト材料を実現するためには、レジスト製造工程において多くの追加工程が必要となり、コストアップの原因につながる等の不利がでてくる。

【0009】本発明は、特に上記のようなリフトオフ法における問題点を解決するためになされたもので、加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成することができ、かつメタルスパッタリング時等に発生する高熱にも耐え得る高い耐熱性を有し、しかも簡単な工程で製造可能なリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物及びこれを用いたリフトオフ法による配線パターン形成方法を提供することを目的とする。

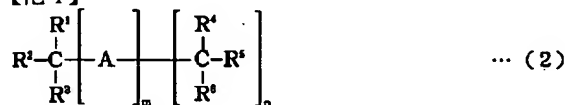
【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は、かかる従来の問題を解決し、より有利に高解像度で寸法制御性、耐熱性、残膜性に優れたリフトオフ法用レジスト組成物を得ることについて鋭意検討を行った結果、(1) 下記一般式(1)で示される1又は2以上の繰返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が2,000~20,000であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を2.5~27モル%の割合で1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基で置換した1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基導入ノボラック樹脂、(2) フェノール性水酸基を有し、ベンゼン環の

数が2~20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5~2.5である下記一般式(2)又は(3)で示される低核体を配合してなるリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物を調製し、このポジ型レジスト組成物を基板上に塗布し、レジスト膜を形成した後、好ましくは露光前又は現像前に90~130℃の温度範囲でベークを行い、露光、現像を行うことにより、レジスト層に所定の形状のアンダーカットを有し、かつ、高解像度でパターン寸法制御性・耐熱性・残膜性に優れたリフトオフ工程用レジストパターンを形成することができることを見いだした。

【0011】

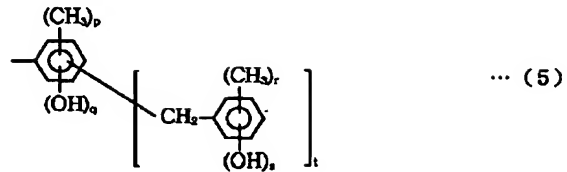
【化4】



〔但し、mは0~2の整数、nは0~2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。R¹~R⁶はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(4)で示される基又は下記式(5)で示される基である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(6)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(7)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方がメチン基又は下記式(7)で示される基である。また、hは重量平均分子量200~2,500を満たす数を示す。〕

【0012】

【化5】



(p, q, r, s, tはそれぞれ0~3の整数である。)

20 【0013】即ち、本発明のリフトオフ法用レジスト組成物では、ノボラック樹脂と感光剤が一体となっているため、露光するまでは平均分子量が小さく、高解像度が保たれているが、現像時に起きるアゾカップリング反応等により現像後は架橋反応を起こして高分子化することができ、その結果、形成されたパターンは非常に高い耐熱性を有するものとなるもので、それ故、本発明では高解像度と耐熱性を同時に実現できる。

30 【0014】また、本発明において、感光剤の母核はノボラック樹脂そのものであり、各種光源の波長が変化しても、感光剤を変えなくても良いため、高解像度かつ高耐熱性のレジスト組成物を簡便な工程で低コストに製造できるだけでなく、各種露光機の光源の波長に関係なく、ユニバーサルなレジスト組成物を提供できる。

40 【0015】更に、本発明組成物は、主として上記成分(1)のアルカリ可溶性樹脂兼感光剤である一体型樹脂と成分(2)の溶解促進剤との2成分で構成されているため、露光前または後にベークすることによる溶解促進剤の基板付近への偏析が起りやすくなっており、そのため、レジストパターン中にリフトオフ法に用いるのに適した所望する形状・寸法のアンダーカットを自在に発現させることができる。

【0016】よって、本発明によれば、リフトオフ法に適した形状のアンダーカットを有し、高解像度・高耐熱性で寸法安定性に優れたレジストパターンを形成させることができ、リフトオフ法において、加工精度及び信頼性の高い配線パターンを形成させることができるものである。

【0017】即ち、本発明は、

50 【A】(1)上記一般式(1)で示される1又は2以上の繰返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子

置が 2,000~20,000 であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を 2.5~27 モル%の割合で 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換した 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂、(2) フェノール性水酸基を有し、ベンゼン環の数が 2~20 個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が 0.5~2.5 である下記一般式 (2) 又は (3) で示される低核体を配合したことを特徴とするリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物。

〔B〕基板上にレジストパターンを形成した後、レジストパターンを含む基板表面にメタル層を形成し、次いでレジストパターンを剥離して、上記基板上に所定のメタルパターンを形成することからなるリフトオフ法によるパターン形成方法において、上記レジストパターンにアンダーカットを形成することを特徴とするパターン形成方法、

〔C〕図 1 又は図 2 に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層のライン幅を $L \mu m$ 、厚さを $T \mu m$ とし、アンダーカットの切れ込み高さを $A \mu m$ 、切れ込み深さを $B \mu m$ とした場合、レジスト層の厚さ T を $20 \mu m$ 以下、上記アンダーカットの切れ込みの程度を下記数式〔I〕及び〔II〕の範囲に形成するようにした上記パターン形成方法、

〔D〕レジストパターンを上記〔A〕記載のポジ型レジスト組成物にて形成した上記パターン形成方法、

〔E〕基板上に上記〔A〕記載のポジ型レジスト膜を形成し、露光前又は現像前に $90 \sim 130^\circ C$ の温度範囲でベークを行った後、露光、現像して、レジスト層にアンダーカットを形成した上記パターン形成方法を提供する。

【0018】

【数 2】

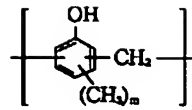
$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5} \quad \dots \text{〔I〕}$$

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{B} \leq 4 \quad \dots \text{〔II〕}$$

【0019】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明の第 1 発明に係るリフトオフ法用レジスト組成物は、下記一般式 (1) で示される 1 又は 2 以上の繰返し単位を有し、ポリスチレン換算重量平均分子量が 2,000~20,000 であるノボラック樹脂の水酸基の水素原子を 2.5~27 モル%の割合で 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換した 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂を使用する。

【0020】

【化 6】



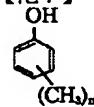
... (1)

(但し、式中 m は 0~3 の整数である。)

【0021】上記式 (1) のノボラック樹脂は、下記一般式 (1a) で示されるフェノール類、具体的には *o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、3,5-キシレノールなどの少なくとも 1 種のフェノール類とアルデヒド類とを通常の方法で縮合させることにより合成することができる。

【0022】

【化 7】



... (1a)

(但し、式中 m は 0~3 の整数である。)

【0023】この場合、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられるが、ホルムアルデヒドが好適である。なお、上記式 (1a) のフェノール類とアルデヒド類との使用割合は、モル比で 0.2~2、特に 0.3~2 の割合が好ましい。

【0024】上記式 (1) のノボラック樹脂の重量平均分子量は、上述したようにポリスチレン換算重量平均分子量で 2,000~20,000、好ましくは 3,000~10,000 の範囲である。ポリスチレン換算重量平均分子量が 2,000 より小さいと、レジスト膜の耐熱性が実用レベルに達せず、逆に 20,000 を超えると、レジスト膜の解像力が低下する。

【0025】本発明では、上記式 (1) のノボラック樹脂の水酸基の一部を 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換したものを主成分として使用する。

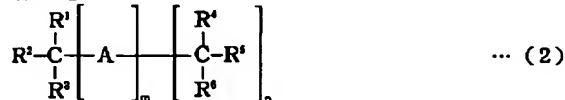
【0026】この場合、上記ノボラック樹脂に 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基を導入するには、1,2-ナフトキノンジアジド化合物による部分エステル化法を好適に用いることができる。この 1,2-ナフトキノンジアジド化合物としては、例えば 1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。この時にノボラック樹脂の水酸基の水素原子を 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基で置換する割合は 2.5~27 モル%、好ましくは 3~20 モル%であり、2.5 モル% より少なくエステル化したものでは、残膜性に劣り、レジスト組成物としては、パターンが切れなくなり、使用し得ない。また、27%を超えてエステル化したものでは、エチルセロソルブアセテート等のレジスト溶媒に溶けにくく、レジスト組成物としての調製ができない。なお、上記 1,2-ナフトキノ

ジアジド化合物による部分エステル化方法としては、部分エステル化の常法を採用し得る。

【0027】次に、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有し、ベンゼン環の数が2～20個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5～2.5である下記一般式(2)又は(3)で示される低核体を配合する。

【0028】

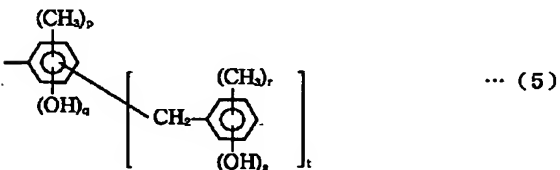
【化8】



(但し、mは0～2の整数、nは0～2の整数であり、nが0の場合、mは1又は2である。R¹～R⁶はそれぞれ独立して水素原子、メチル基、下記式(4)で示される基又は下記式(5)で示される基である。Aは、nが0でかつmが1の場合、水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが0でかつmが2の場合、一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方が水素原子、メチル基又は下記式(4)で示される基、nが1の場合、メチレン基又は下記式(6)で示される基である。nが2の場合、mが1のときはAはメチン基又は下記式(7)で示される基、mが2のときはAの一方がメチレン基又は下記式(6)で示される基で他方がメチン基又は下記式(7)で示される基である。また、hは重量平均分子量200～2,500を満たす数を示す。

【0029】

【化9】



(p, q, r, s, tはそれぞれ0～3の整数である。))

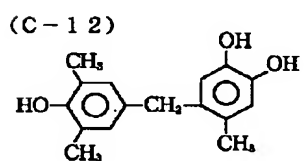
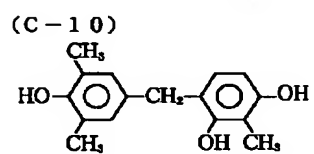
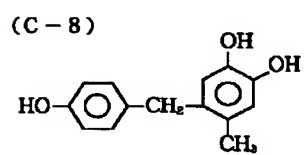
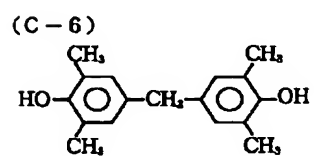
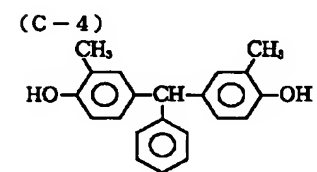
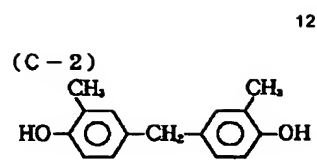
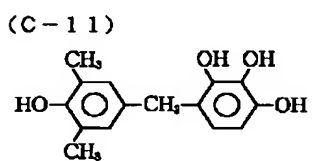
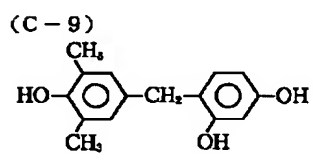
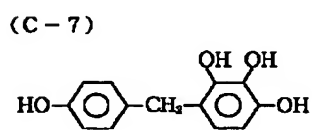
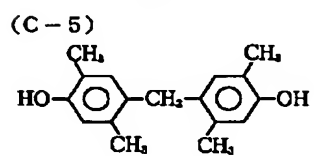
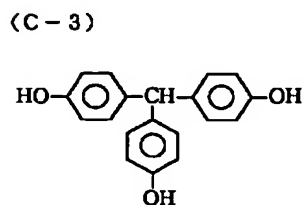
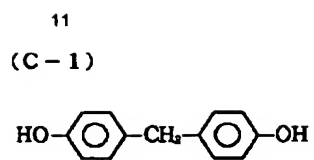
【0030】上記式(2)、(3)の低核体は、ベンゼン環の数が2～20個、好ましくは3～10個であり、かつ、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5～2.5、好ましくは0.7～2.0であるもので、フェノール性水酸基の数とベンゼン環の数の比率が0.5より小さいと、アルカリ現像液に対する溶解速度が小さくなり、溶解促進剤の役割を果たすことができず、2.5を超えると、アルカリ現像液に対する溶解速度が大きくなり過ぎてパターン流れが発生してしまう。

【0031】上記低核体は、重量平均分子量が200～2,500、好ましくは300～2,000であり、200に満たないとレジスト膜の耐熱性が極端に劣化し、2,500を超えるとアンダーカットの発現が困難になったり、スカム発生の原因になったりする。

【0032】このような低核体として具体的には、下記のもの挙げられる。

【0033】

【化10】



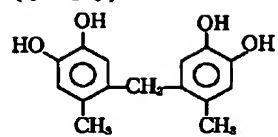
30

【0034】

【化11】

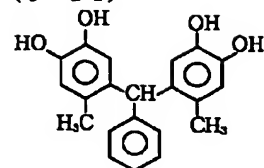
13

(C-13)

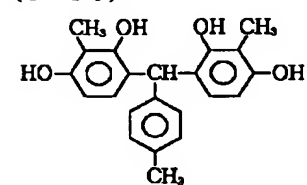


14

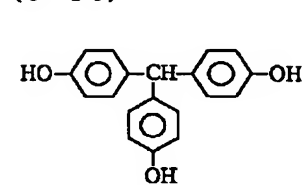
(C-14)



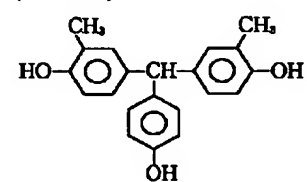
(C-15)



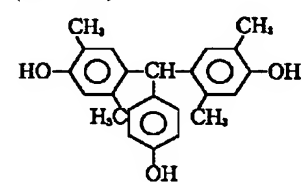
(C-16)



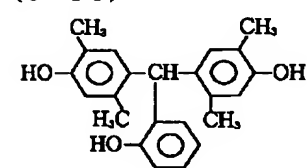
(C-17)



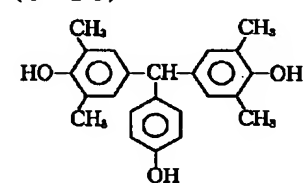
(C-18)



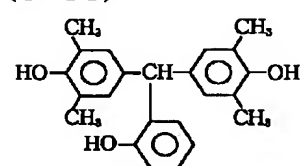
(C-19)



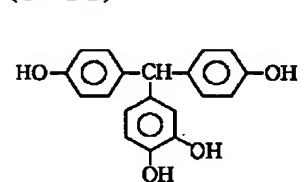
(C-20)



(C-21)



(C-22)

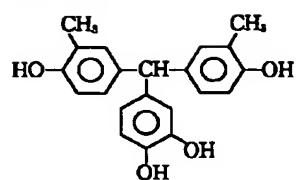


【0035】

【化12】

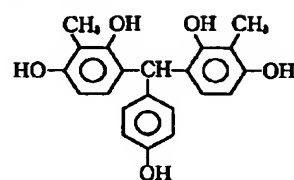
15

(C-23)

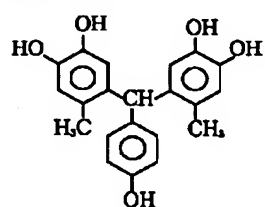


16

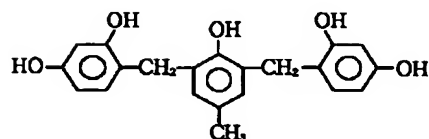
(C-24)



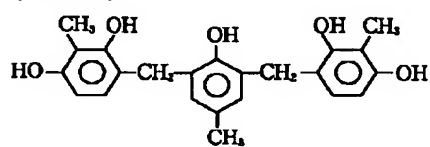
(C-25)



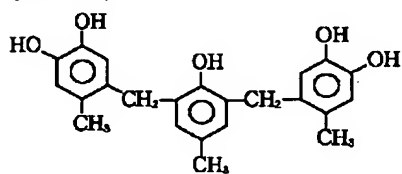
(C-26)



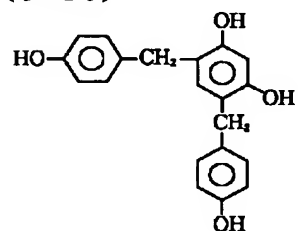
(C-27)



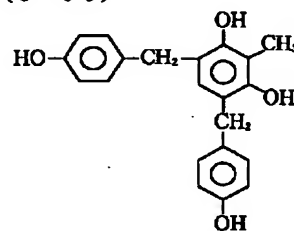
(C-28)



(C-29)

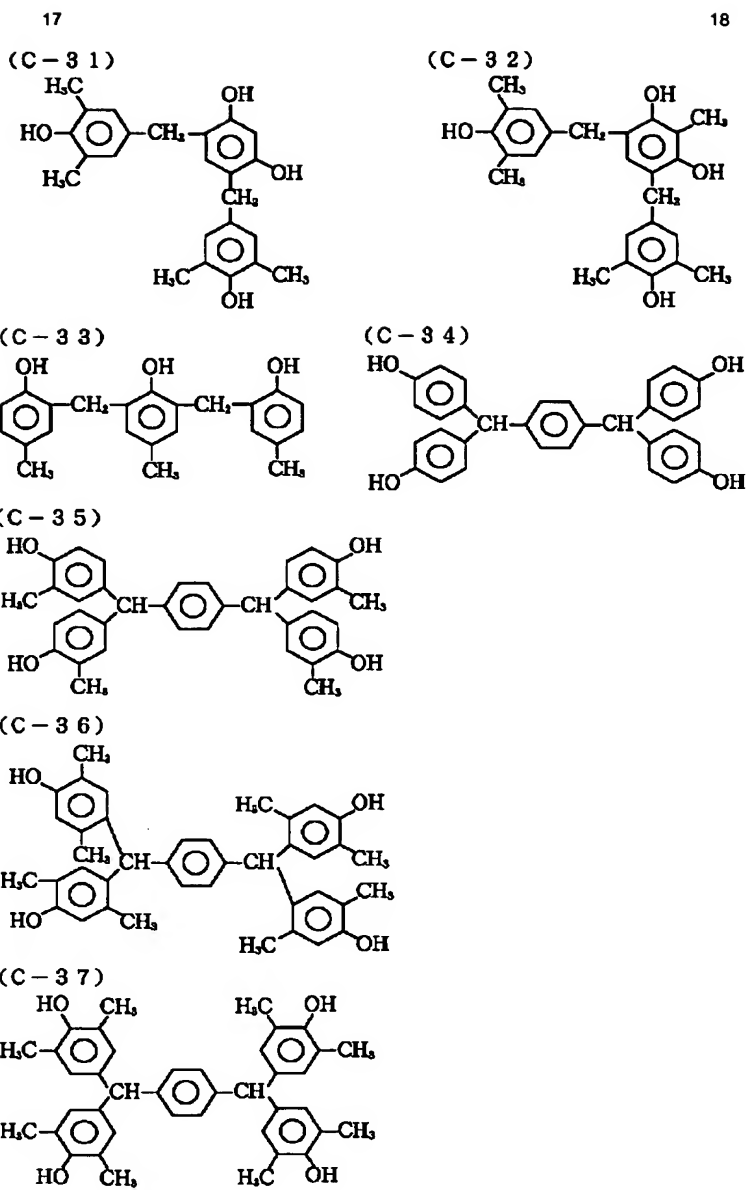


(C-30)



【0036】

【化13】

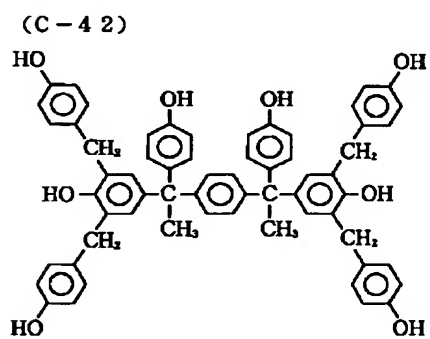
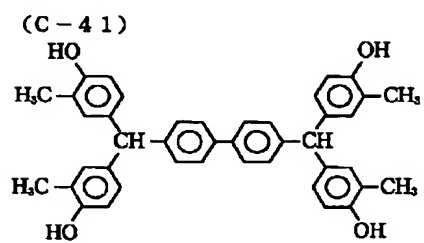
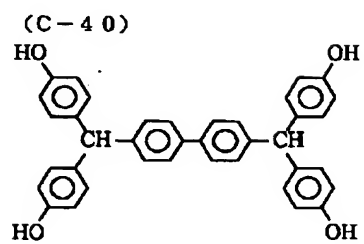
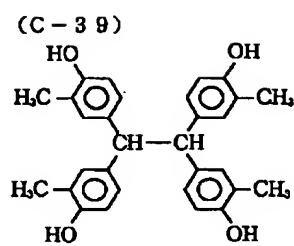
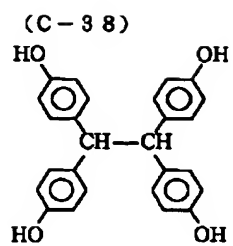


【0037】

【化14】

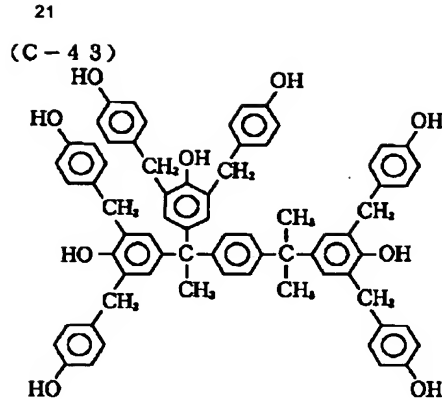
19

20

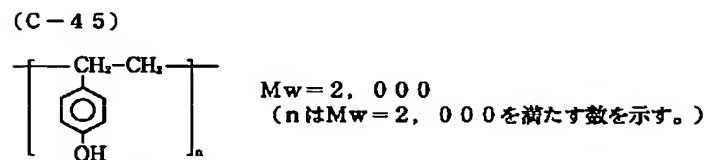
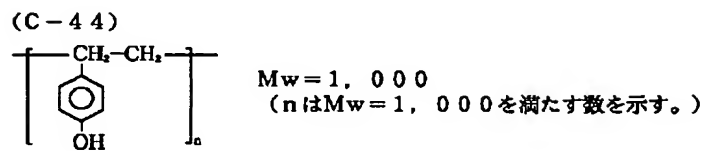


【0038】

【化15】



22



【0039】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基置換ノボラック樹脂100部（重量部、以下同様）に対して上記溶解促進剤を1～60部、特に2～40部の範囲で配合することが好ましい。溶解促進剤の配合量が1部に満たないと、アンダーカットの発現が困難になる場合があり、60部より多いと、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解阻止効果が十分でなく、パターンが溶けて流れてしまう場合がある。

【0040】本発明においては、このように上記式

(1)の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基置換ノボラック樹脂を成膜材料レジン兼感光剤として用い、アンダーカットを発生させるために上記のような溶解促進剤を用いるものであるが、本発明の組成物においては、更に染料、顔料、界面活性剤等の各種配合剤を添加することができる。また、他の感光剤を必要により配合し得る。

【0041】ここで、界面活性剤としては、ノニオン系、フッ素系、シリコン系等のものを使用できる。界面活性剤の添加量は、上記式(1)の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基置換ノボラック樹脂100重量部に対して2重量部以下が好ましい。

【0042】また、本発明の組成物は、上記式(1)の1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基置換ノボラック樹脂と溶解促進剤を固形分濃度が好ましくは10～60重量%となるように適当な溶剤に溶解させ、必要に応じて上記各種配合剤を添加させて調製することができる。この際に用いられる溶剤としては、例えばE C A

(エチルセロソルブアセテート)が最も一般的で好ましいが、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノあるいはジアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、アルコキシプロピオン酸アルキルエステル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸ブチル等の酢酸エステル等を使用することもできる。なお、これらの溶剤は、単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0043】本発明のレジスト組成物は、常法に準じて調製することができ、上記成分を例えばスピン塗布法で所望の膜厚を得るに好適な濃度に溶解させ、孔径0.1～0.2 μm程度のフィルターで濾過する等の方法で調製できる。

【0044】次に、本発明の第2発明に係るリフトオフ法によるパターン形成方法は、適宜なレジスト組成物を使用して基板上にレジスト膜を形成し、露光、現像して所用のレジストパターンを形成した後、蒸着、スパッタリング等の適宜な方法で上記基板表面（レジストパターン上及び基板のレジストパターン未形成部分）に金、タンタル等のメタル層を形成し、次いで上記レジストパターンを適宜な剥離液で剥離して、基板上に所定のメタルパターンを形成するリフトオフ法において、上記レジストパターンを構成するレジスト層にアンダーカットを形成し、このアンダーカットを有するレジストパターン上に上述したようにメタル層を形成した後、アンダーカットを有するレジストパターンを剥離するものである。

30

40

50

【0045】この場合、アンダーカットは、図1、2に示すように四角溝状又は三角溝状等の形状に形成され得るが、その寸法は、図1又は図2に示すレジスト層プロファイルにおいて、レジスト層3のライン幅を $L \mu m$ 、厚さを $T \mu m$ とし、アンダーカット4の切れ込み高さを $A \mu m$ 、切れ込み深さを $B \mu m$ とした場合、レジスト層の厚さ T を $20 \mu m$ 以下、上記アンダーカット4の切れ込みの程度を下記数式〔I〕及び〔II〕、より好ましくは〔I'〕及び〔II'〕の範囲に形成することが好ましい。

【0046】

【数3】

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{2}{5} \quad \dots \text{〔I〕}$$

$$\frac{1}{20} \leq \frac{A}{B} \leq 4 \quad \dots \text{〔II〕}$$

$$\frac{1}{10} \leq \frac{A}{T} \leq \frac{1}{5} \quad \dots \text{〔I'〕}$$

$$\frac{1}{6} \leq \frac{A}{B} \leq 1 \quad \dots \text{〔II'〕}$$

【0047】 A/T が $1/20$ より小さいと切れ込みが少なくリフトオフ法の剥離工程での効果が薄れる場合が生じ、 $2/5$ より大きいとパターンが根元から折れたり流れたりしまったりし易くなる場合が生じる。一方、 A/B が $1/10$ より小さいと基板との密着性が悪く、パターンが流出し易くなり、4より大きいと切れ込み部分にもメタルが付着し易くなり、メタル付着工程後のレジスト剥離が困難になる場合がある。

【0048】上記パターン形成方法は、上記のようなアンダーカットを形成し得るものであればいずれのポジ型レジスト組成物をも用いることができるが、かかる目的からは本発明の第1発明に係るポジ型レジスト組成物を用いることが好ましい。

【0049】本発明のポジ型レジスト組成物を使用する場合、特にレジスト膜を形成した後、露光前または現像前あるいはその両方に $90 \sim 130^\circ C$ の温度でベークすることが有効であり、これによりアンダーカットをより効果的に発生させることができる。なお、レジスト膜の上記ベークは、プリベーク工程又はポストエクスポージャーベーク工程のいずれかの段階、あるいはその両方の段階で行うことができる。ここで、上記ベーク温度が $90^\circ C$ に満たないとアンダーカットの発生が困難になり、 $130^\circ C$ を超えるとレジスト剥離が困難になる場合が生じる。より好適なベーク温度は $100 \sim 120^\circ C$ である。

【0050】この場合、露光は特にi線($365 nm$)、h線($405 nm$)、g線($436 nm$)、プロードバンドなどの放射線を使用することが好ましく、また、現像にはテトラメチルアンモニウムハイドロオキサ

イド等の有機系アルカリ水溶液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、メタホウ酸カリウム等の無機系アルカリ水溶液などを用いることができる。

【0051】

【発明の効果】本発明のリフトオフ法用ポジ型レジスト組成物は、単層ポジ型一段階プロセスで、レジスト層に所定の形状のアンダーカットを有し、かつ、高解像度でパターン寸法制御性・耐熱性・残膜性に優れたリフトオフ工程用レジストパターンを形成することができる。

【0052】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下において部はいずれも重量部である。

【0053】また、各例においてレジスト組成物の諸性能の評価は下記の方法によって行った。

(1) アルカリ可溶性樹脂の平均分子量 M_w ：東洋ソーダ社製GPCカラム(G2000H62本、G3000H63本、G4000H61本)を用い、流量 $1.5 ml/min$ 、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 $40^\circ C$ の分析条件で単分散ポリスチレンを標準としてGPC法によって測定した。

(2) アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解度：アルカリ可溶性樹脂を固形分 2.5% にしてECA溶媒に溶解させ、6" Siウェハースに $3,000 rpm$ で塗布し、 $90^\circ C \times 90$ 秒ホットプレート上でソフトベークし、約 $1.5 \mu m$ 膜厚の樹脂膜を得た。これを大日本スクリーン社製現像プロセスモニター(PMS-601)にかけ、 2.38% テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で現像し、残膜が零となるまでの時間を測定し、初期膜厚をこの残膜零となった時間で割り、アルカリ溶解度を $ongストローム/秒(\text{\AA}/sec)$ で表示した。また、アルカリ溶解度が小さすぎる場合には、初期膜厚と $1,000$ 秒現像後の膜厚との差を $1,000$ 秒で割ったものをアルカリ溶解度とした。

(3) エステル化率：上記一般式(1)で示されるノボラック樹脂のフェノール性OH基1個当たりの分子量をOH当量と定義し、ここに導入する1,2-ナフトキノンジアジドスルホン基の割合を仕込み時のモル数で考えた時の割合とした。

(4) レジスト膜厚：大日本スクリーン社製スピンコーター(SKW-636-BV)を用い、HMDS処理をしたSiウェハース上に調製したレジスト組成物を塗布し、 $90^\circ C \times 90$ 秒ホットプレート上でソフトベークした後、光学的膜厚測定装置(商品名：ナノスペックM210)でレジスト膜厚を測定した。

(5) 最適露光量 E_{op} ：6" Siウェハースにレジストをコーターを用いて塗布し、ホットプレート上で $90^\circ C \times 90$ 秒間ソフトベークし、膜厚 $1.5 \mu m$ のレジスト膜を形成し、ニコン社製i線($365 nm$)露光装置N

SR-175517A (レンズの開口数NA=0.50)で露光量を変化させて露光した後、ホットプレート上で110℃×90秒間のポストエクスポージャーベークを行い、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)の2.38%水溶液を現像液として用い、23℃×65秒間のパドル現像を行い、純水リンスをした後、スピンドライを行った。次いで、日立製作所製電子顕微鏡(S-4100)にて5μmラインアンドスペースを1:1の比率の幅に形成していた時の露光量を最適露光量E_{op}と定義し、求めた。

(6)耐熱性試験:レジスト膜の耐熱性は、上記の方法でパターンニングしたレジストパターンを、更にホットプレート上で130℃にて5分間加熱し、5μmラインアンドスペースのパターン形状が加熱後も保持されているかどうかで判断した。

【0054】〔合成例1~5〕 アルカリ可溶性樹脂の合成

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた3つ口フラスコ中にp-クレゾール64.8g(0.60モル)、m-クレゾール162.3g(1.50モル)、3,5-キ

シレノール110.1g(0.90モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液133.8g(1.65モル)及び重縮合触媒としてシュウ酸2水和物0.90g(7.2×10⁻³モル)を仕込み、フラスコをオイルバスに浸し、内温を100℃に保持し、1時間重縮合を行った。

【0055】反応終了後、1,500mlのMIBK(メチルイソブチルケトン)を加え、30分間攪拌した後、水層を分離し、MIBK層に抽出された生成物を900mlの純水で5回水洗し、分液した後、エバポレーターにて4mmHgで150℃の減圧ストリップを行った。この結果、ノボラック樹脂A-1を245g回収できた。

【0056】また、表1に示すように原料フェノール類とホルムアルデヒドを用いてノボラック樹脂A-1と同様にして合成し、表1に示す収量でノボラック樹脂A-2~5を得た。

【0057】

【表1】

合成例	原料ノボラック樹脂	p-クレゾール(モル%)	m-クレゾール(モル%)	3,5-キシレノール(モル%)	Mw	アルカリ溶解速度(A/sec)	OH当量
1	A-1	20	50	30	6,000	200	124.4
2	A-2	25	55	20	4,500	300	123.0
3	A-3	60	40	-	3,000	800	120.2
4	A-4	20	50	30	8,000	50	124.4
5	A-5	25	55	20	25,000	3	123.0

【0058】〔合成例6~15〕 1,2-ナフトキノンジアジドスルホニル基導入ノボラック樹脂の合成
遮光下で、攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた3つ口フラスコ中にノボラック樹脂A-1(OH当量124.4)150g(1.2モル)、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライド19.3g(0.072モル)、1,4-ジオキサン760gを仕込み、溶解した。この溶液に室温でトリエチルアミン8.0g(0.079モル)を滴下した。滴下終了後、10時間攪拌を続けた後、大量の0.12N塩酸水溶液中に投入して析出した樹脂を回収した。回収した樹脂を600gの酢酸エチルに溶解させ、200gの水で3回

洗浄し、分液した後、40℃で減圧ストリップを行い、表2に示す1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基導入ノボラック樹脂B-1を140g得た。

【0059】また、表2に示す原料を用い、上記と同様にして表2に示す1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニル基(NQD-4)又は1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニル基(NQD-5)を導入ノボラック樹脂B-2~10を得た。

【0060】

【表2】

合成例	NQD基*導入 ノボラック樹脂 タイプ	原料ノボラック樹脂		NQD基*導入 モル%	導入NQD基* タイプ
		タイプ	Mw		
6	B-1	A-1	6,000	6	NQD-5
7	B-2	A-1	6,000	8	NQD-5
8	B-3	A-2	4,500	10	NQD-5
9	B-4	A-2	4,500	15	NQD-4
10	B-5	A-3	3,000	25	NQD-5
11	B-6	A-4	8,000	6	NQD-5
12	B-7	A-4	8,000	10	NQD-4
13	B-8	A-1	6,000	1	NQD-5
14	B-9	A-3	3,000	30	NQD-5
15	B-10	A-5	25,000	10	NQD-5

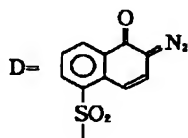
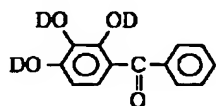
*NQD基：1, 2-ナフトキノンジアジドスルホニル基

【0061】〔合成例16〕 1, 2-キノンジアジド 20
化合物の合成

遮光下で、攪拌機、滴下ロート、温度計を備えた3つ口フラスコ中に2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン10.0g(43.4ミリモル)、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライド35.0g(130ミリモル)、1, 4-ジオキサン200gを仕込み、溶解した。フラスコを25℃以下にコントロールするため、ウォーターバスに浸し、1, 4-ジアザビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン〔DABCO〕10.50gを1, 4-ジオキサン100gに溶解した触媒を 30
滴下ロートを用いて滴下した。その後、析出したDABCO塩酸塩を濾過して取り除き、濾液を0.12N塩酸水1800g中に攪拌しながら滴下し、再沈させた。これを更に濾過し、再沈殿物を300mlの酢酸エチル中に抽出し、100gの純水で5回水洗分液した。これを更にエバポレーターにて40℃以下で減圧ストリップを行い、41.0gの100%エステル化率の下記式で示される1, 2-キノンジアジド化合物D-1を得た。

【0062】

【化16】
(D-1)



【0063】〔実施例1～10〕表3に示すように部分的に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジドスルホニル基を導入したノボラック樹脂100部に対し、溶解促進剤及び溶剤を加え、更にフッ素系界面活性剤 フロリナートFC430(住友スリーエム社製)を溶剤に対して0.3%添加し、混合して、均一溶液とした後、この溶液を0.2μmのメンブレンフィルターで濾過することにより、ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0064】得られたレジスト溶液を6" シリコンウェハー上にスピコートし、その後ホットプレート上で90℃×90秒間のソフトベークを行い、膜厚1.5μmのレジスト膜を形成した。これにレチクルを介して波長365nm(i線)の放射線を照射し、その後に110℃×90秒間のPEB(ポストエクスポージャーベーク)を行い、2.38%TMAHで現像、純水リンス、乾燥を行った。得られたレジスト層の性能評価を上記方法で行い、また、5μmL/Sのパターンプロファイルを図1, 2に示したアンダーカットの切れ込み量(高さA、深さB)で評価した。結果を表3に示す。なお、使用した溶解促進剤の構造式は下記の通りである。

【0065】

【表3】

実施例	NQD基導入 ノボラック樹脂		溶解促進剤		溶剤		最適露光量 E_{op} (mJ/cm ²)	切れ込み寸法	
	タイプ	添加量 (部)	タイプ	添加量 (部)	種類**	添加量 (部)		A (μ m)	B (μ m)
1	B-1	100	C-34	35	ECA	380	100	0	1.0
2	B-1	100	C-2	5	EL	360	400	0.3	0.3
3	B-1	100	C-45	35	ECA	380	400	0.5	0.4
4	B-2	100	C-29	30	ECA	380	220	0.3	0.8
5	B-3	100	C-34	25	EL	370	100	0.4	0.5
6	B-4	100	C-34	35	ECA	350	200	0.3	1.2
7	B-5	100	C-29	35	PGMEA	350	260	0.3	1.0
8	B-6	100	C-2	15	MMP	360	600	0.3	1.5
9	B-7	100	C-43	40	MMP	380	800	0.4	0.5
10	B-1	100	C-45	35	ECA	380	400	0.5	0.4

**溶剤の種類

ECA：エチルセロソルブアセテート

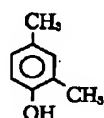
EL：乳酸エチル

PGMEA：プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート

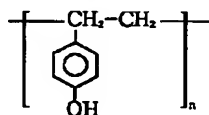
MMP：3-メトキシプロピオン酸メチル

【0066】また、レジスト組成物の耐熱性を調べるため、実施例1～10で形成したパターンを更にホットプレート上で130℃にて5分間加熱し、5 μ mラインアンドスペースのパターン形状が加熱後も保持されているかどうかを電子顕微鏡にて観察したところ、いずれもパターン形状に変化はみられなかった。

【0067】更に、日電アネルバ社製真空蒸着装置（EVD-500）を用いて、実施例1～10で形成したパターン上に、Auを5,000Å厚で形成した後、アセトン溶剤中に15分間浸し、レジスト剥離を行った。残って形成されたAuのパターンを電子顕微鏡にて観察（C-46）



(C-47)



Mw=3,500

(nはMw=3,500を満す数を示す。)

【0071】得られたレジスト溶液を6" シリコンウェハー上にスピコートし、その後ホットプレート上で90℃×90秒間のソフトベークを行い、膜厚1.5 μ mのレジスト膜を形成した。これにレチクルを介して波長

し、レジスト残及びAuのバリの有無を確認したところ、いずれもレジスト残がなく、Auのバリも発生しないものであった。また、同様にしてTaでも行ったところ、形成されたTaパターンには、いずれもレジスト残がなく、Taのバリも発生しないものであった。

【0068】〔比較例1～5〕表4に示すように部分的に1,2-ナフトキノン-2-ジアジドスルホニル基を導入したノボラック樹脂100部に対し、溶解促進剤及び溶剤を加え、更にフッ素系界面活性剤のフロリナートFC430（住友スリーエム社製）を溶剤に対して0.3%添加し、混合して、均一溶液とした後、この溶液を0.2 μ mのメンブレンフィルターで濾過することにより、ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0069】なお、比較例1及び5で用いた溶解促進剤（C-46、C-47）の構造式を以下に示す。

【0070】

【化17】

365nm（i線）の放射線を照射し、その後に110℃×90秒間のPEB（ポストエクスポージャーベーク）を行い、上記と同様に現像、純水リンス、乾燥を行った。

【0072】得られたレジスト層の性能評価を上記方法で行い、また、5 $\mu\text{mL}/\text{S}$ のパターンプロファイルの評価したところ、図1、2に示したアンダーカットの切れ込みが発現しなかったり（比較例5）、パターンの流出・膜溶け（比較例1、2）、樹脂がレジスト溶媒に不

溶（比較例3）や、解像しない（比較例4）などと結果は不良であった。

【0073】

【表4】

比較例	NQD基導入ノボラック樹脂		溶解促進剤		溶剤		最適露光量 E_{op} (mJ/cm^2)	切れ込み寸法	
	タイプ	添加量 (部)	タイプ	添加量 (部)	種類	添加量 (部)		A (μm)	B (μm)
1	B-1	100	C-46	30	ECA	380	-	-	-
2	B-8	100	C-29	25	ECA	380	-	-	-
3	B-9	100	C-29	30	ECA	360	-	-	-
4	B-10	100	C-29	30	ECA	380	-	-	-
5	B-1	100	C-47	30	ECA	380	250	0	0

【0074】また、レジストの耐熱性を調べるため、比較例5で形成したパターンを更にホットプレート上で130℃にて5分間加熱し、5 μm ラインアンドスペースのパターン形状が加熱後も保持されているかどうかを電子顕微鏡にて観察したところ、パターン形状に変化はみられなかった。

【0075】次に、比較例5で得られたパターン上に真

空蒸着装置EDV-500を用いて、Au蒸着膜を5,000Å厚で形成した後、アセトン溶剤中に15分間浸し、レジスト剥離を行った。結果を表5に示すが、いずれもレジスト剥離ができなかったり、レジスト剥離ができてレジスト残が残ったりして結果は不良であった。

【0076】

【表5】

比較例 (蒸着)	比較例 (パターンニング)	レジスト剥離	レジスト残	Auパターンのバリ
5	4	OK	有	有

【0077】【比較例6】ノボラック樹脂(A-1)100部に対し、溶解促進剤(C-1)を35部、上記合

成例で合成した感光剤(D-1)を25部、及び溶剤としてECAを380部加え、更にフッ素系界面活性剤フロリナートFC430（住友スリーエム社製）を溶剤に対して0.3%を添加し、混合して、均一溶液とした後、この溶液を0.2 μm のメンブレンフィルターで濾過することにより、ポジ型レジスト組成物溶液を調製した。

【0078】得られたレジスト溶液を6" シリコンウェハー上にスピンコートし、その後ホットプレート上で90℃×90秒間のソフトベークを行い、膜厚1.5 μm のレジスト膜を形成した。これにレチクルを介して波長365nm(i線)の放射線を照射し、その後に110℃×90秒間のPEB（ポストエクスポージャーベーク）を行い、上記のように現像、純水リンス、乾燥を行った。

【0080】また、レジスト層の耐熱性を調べるため、比較例6で形成したパターンを更にホットプレート上で130℃にて5分間加熱し、5 μm ラインアンドスペースのパターン形状が加熱後も保持されているかどうかを電子顕微鏡にて観察したところ、レジストパターンのアンダーカットが発生している端の部分が基板に垂れ下がってしまった。

【0081】次に、比較例6で得られたパターン上に真空蒸着装置EDV-500を用いて、Au蒸着膜を5,000Å厚で形成した後、アセトン溶剤中に15分間浸し、レジスト剥離を行った。残って形成されたAuのパターンを電子顕微鏡にて観察し、レジスト残及びAuのバリの有無を確認したところ、レジスト残がなく、Auのバリも発生しないものであった。

【0082】しかしながら、同様にして、比較例6で得られたパターン上にTa蒸着膜を5,000Å厚で形成し、アセトン溶剤中でレジスト剥離を行い、残って形成されたTaパターンを電子顕微鏡にて観察したところ、レジストの剥離がうまく行っていないかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】アンダーカットが形成させたレジスト層の一例を示す断面図である。

【図2】アンダーカットが形成させたレジスト層の他の

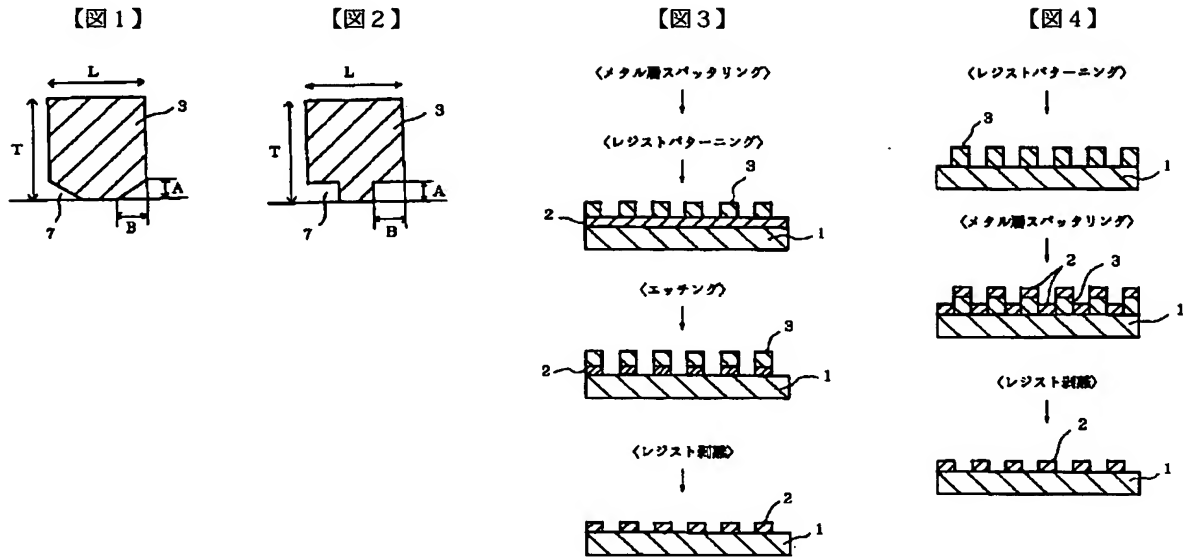
例を示す断面図である。

【図3】エッチングプロセスを示す概略図である。

【図4】リフトオフ法によるレジストパターンの形成方法を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 メタル層
- 3 レジストパターン
- 4 アンダーカット



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

G 0 3 F 7/38
7/40
H 0 1 L 21/027
21/3065
21/3205

識別記号

5 1 1
5 2 1

F I

G 0 3 F 7/38
7/40
H 0 1 L 21/30
21/302
21/88

5 1 1
5 2 1
5 0 2 R
5 7 6

K
G

(72)発明者 藤井 俊彦

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 小林 美貴

群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.